

10/534849⁸⁴⁹

Rec'd PCT/PTO 13 MAY 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/046253 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09B 67/22,
47/04, G11B 7/24Krefeld (DE). HAGEN, Rainer [DE/DE]; Damaschkestr.
2a, 51373 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012280

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CHEMICALS AG;
Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen
(DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. November 2003 (04.11.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).(30) Angaben zur Priorität:
102 53 610.4 15. November 2002 (15.11.2002) DE**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OPTICAL DATA MEMORIES COMPRISING COBALT PHTHALOCYANIN WITH AN AXIAL SUBSTITUENT AND AXIAL LIGAND IN AN INFORMATION PHOTOINSCRIBIBLE LAYER

WO 2004/046253 A1

(54) Bezeichnung: OPTISCHE DATENSPEICHER ENTHALTEND EIN COBALT-PHTHALOCYANIN MIT EINEM AXIALEN SUBSTITUENTEN UND EINEM AXIALEN LIGANDEN IN DER MIT LICHT BESCHREIBBAREN INFORMATIONSSCHICHT

(57) Abstract: The invention relates to optical data media which contain at least one light-absorbing component in the form of a Co (III) phthalocyanin in the information layer thereof. The metallic centre of Co has an axial substituent R¹ and an axial ligand R² provided with a co-ordination bond. R¹ is CN, SCN, halogen, inter linea Cl, Br or F, alkoxy, aryloxy, arylthio or alkylthio, and R² is not a ligand or is an eventually substituted amine, water, alcohol, H₂S thioalcohol or isonitrile.(57) Zusammenfassung: Optische Datenträger, die in ihrer Informationsschicht wenigstens eine lichtabsorbierende Verbindung enthalten die ein Co(III)-Phthalocyanin ist, wobei das Co-Metallzentrum einen axialen Substituenten R¹ und einen axialen koordinativ gebundenen Liganden R² trägt, wobei R¹ für CN, SCN, Halogen, insbesondere Cl, Br oder F, Alkoxy, Aryloxy, Arylthio oder Alkylthio steht, und R² für keinen Liganden oder für gegebenenfalls substituiertes Amin, Wasser, Alcohol, H₂S, Thioalkohol oder für ein Isonitrit steht.

OPTISCHE DATENSPEICHER ENTHALTEND EIN COBALT-PHTHALOCYANIN MIT EINEM AXIALEN
SUBSTITUENTEN UND EINEM AXIALEN LIGANDEN IN DER MIT LICHT BESCHREIBBAREN
INFORMATIONSSCHICHT

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von axial substituiertem Co-Phthalocyanin als lichtabsorbierende Verbindung in der mit Licht beschreibbaren Informationsschicht von einmal 5 beschreibbaren optischen Datenträgern, optische Datenträger sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Die einmal beschreibbare Compact Disk (CD-R) erlebt in letzter Zeit ein enormes Mengenwachstum. Dabei stellt die lichtabsorbierende Verbindung der Informationsschicht eine wesentliche Komponente des optischen Datenträgers dar, an die entsprechend hohe und vielfältige An-10forderungen gestellt werden. Entsprechend aufwendig gestaltet sich nicht selten die Herstellung solcher Verbindungen (vgl. WO-A-02/080162).

Aufgabe der Erfindung ist demnach die Bereitstellung von weiteren lichtabsorbierenden Verbindungen für CD-R-Formate, insbesondere solche die möglichst ökologisch unbedenklich sind und einfach zu synthetisieren sind und die die hohen Anforderungen (wie Lichtstabilität, günstiges 15 Signal-Rausch-Verhältnis, hohe Schreibempfindlichkeit, schädigungsfreies Aufbringen auf das Substratmaterial, u.ä.) für die Verwendung als lichtabsorbierende Verbindung in der Informationsschicht eines einmal beschreibbaren optischen Datenträgers (vornehmlich CD-R) erfüllen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Co-Phthalocyanine mit einem axialen Substituenten und einem axialen koordinativ gebundenen Liganden für den genannten Zweck gut geeignet sind.
20 Die vorliegende Erfindung betrifft daher optische Datenträger, die in ihrer Informationsschicht wenigstens eine lichtabsorbierende Verbindung enthalten, die ein Co(III)-Phthalocyanin ist, wobei das Co-Metallzentrum einen axialen Substituenten R¹ und einen axialen koordiniert gebundenen Liganden R² trägt, wobei R¹ für CN, SCN, Halogen, insbesondere Cl, Br oder F, Alkoxy, Aryloxy, Arylthio oder Alkylthio steht, und R² für keinen Liganden oder für gegebenenfalls substituiertes 25 Amin, Wasser, Alkohol, H₂S, Thioalkohol oder für ein Isonitril steht.

Bevorzugt ist der optische Datenträger mit infrarotem Licht, vorzugsweise Laserlicht, insbesondere Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 750-800 nm, insbesondere 770-790 nm beschreibbar und lesbar.

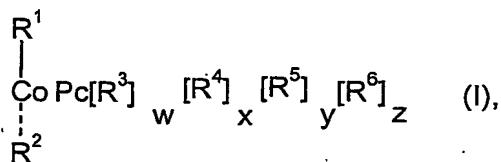
Ebenfalls bevorzugt sind optische Datenträger, enthaltend ein vorzugsweise transparentes, gegebenenfalls schon mit einer oder mehreren Reflektionsschichten beschichtetes Substrat, auf dessen 30 Oberfläche eine mit Licht beschreibbare Informationsschicht, gegebenenfalls eine oder mehrere

Reflexionsschichten und gegebenenfalls eine Schutzschicht oder ein weiteres Substrat oder eine Abdeckschicht aufgebracht sind, der mit infrarotem Licht, vorzugsweise Laserlicht, besonders bevorzugt Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 750 - 800 nm, insbesondere 770 - 790 nm, beschrieben und gelesen werden kann, wobei die Informationsschicht eine lichtabsorbierende Verbindung und gegebenenfalls ein Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass als lichtabsorbierende Verbindung wenigstens ein Co(III)-Phthalocyanin verwendet wird, wobei das Co-Metallzentrum einen axialen Substituenten R¹ und einen axialen koordinativ gebundenen Liganden R² trägt, wobei R¹ für CN, SCN, Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Arylthio oder Alkylthio steht und R² für keinen Liganden oder für NR¹⁷R¹⁸R¹⁹, OR¹⁰R¹¹, SR¹⁰R¹¹ oder für ein Isonitril der

5 Formel $\text{IC} \equiv \text{N}-\text{R}$ steht, wobei die Substituenten die untenstehende Bedeutung besitzen.

10

Bevorzugt wird als lichtabsorbierende Verbindung ein Co-Phthalocyanin der Formel (I) eingesetzt

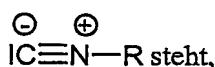


worin

15 CoPc für Kobalt-(III)-Phthalocyanin steht, wobei R¹ ein axialer Substituent des Kobalts und R² axialer, koordinativ gebundener Ligand des Kobalts ist, und die Reste R³ bis R⁶ Substituenten des Phthalocyanins entsprechen, worin

R¹ für CN, SCN, Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Arylthio oder Alkylthio steht,

R² für keinen Liganden oder für NR¹⁷R¹⁸R¹⁹, OR¹⁰R¹¹, SR¹⁰R¹¹ oder für ein Isonitril der Formel



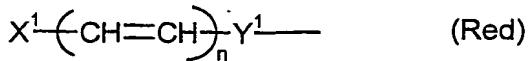
20

R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Aryl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkoxy, Alkylthio, Aryloxy, Arylthio, SO₃H, SO₂NR⁷R⁸, CO₂R¹², CONR⁷R⁸, NH-COR¹² oder einen Rest -(B)_m-D stehen,

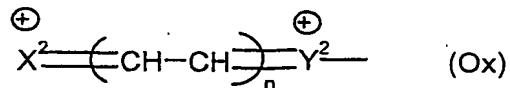
B ein Brückenglied aus der Gruppe direkte Bindung, CH₂, CO, CH(Alkyl), C(Alkyl)₂, NH, S, O oder -CH=CH- bedeutet, wobei (B)_m eine chemisch sinnvolle Reihenfolge von Brückengliedern B bedeutet mit m = 1 bis 10, vorzugsweise ist m = 1, 2, 3 oder 4,

25

D für den monovalenten Rest eines Redoxsystems der Formel



oder



5 oder für einen Metallocenylrest oder Metallocenylcarbonylrest steht, wobei als Metallzentrum Titan, Mangan, Eisen, Ruthenium oder Osmium in Frage kommt,

X^1 und X^2 unabhängig voneinander für $\text{NR}'\text{R}''$, OR'' oder SR'' stehen,

Y^1 für NR' , O oder S steht, Y^2 für NR' steht,

n für 1 bis 10 steht und

10 R' und R'' unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, oder eine direkte Bindung oder eine Brücke zu einem der C-Atome der $\left(\text{CH}=\text{CH} \right)_n$ bzw. $\left(\text{CH}-\text{CH} \right)_n$ Kette bilden,

w, x, y und z unabhängig voneinander für 0 bis 4 stehen und $w+x+y+z \leq 12$ sind,

R für Alkyl oder Aryl steht

15 R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder R^7 und R^8 gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen heterocyclischen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, gegebenenfalls unter Beteiligung weiterer Heteroatome, insbesondere aus der Gruppe O, N und S, wobei NR^7R^8 , insbesondere für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino stehen,

20 R^{10} und R^{11} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder R^{10} und R^{11} gemeinsam mit dem O- oder S-Atom, an das sie gebunden sind, einen aromatischen, quasi-aromatischen, teil- oder perhydrierten heterocyclischen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, gegebenenfalls unter Beteiligung weiterer Heteroatome, insbesondere aus der Gruppe O, N und S, stehen

25 R^{12} für Alkyl, Aryl, Hetaryl oder Wasserstoff steht,

R^{17} , R^{18} und R^{19} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hetaryl oder NR¹⁷ R¹⁸ R¹⁹ für einen aromatischen, quasi-aromatischen, teil- oder perhydrierten heterocyclischen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring stehen, gegebenenfalls unter Beteiligung weiterer Heteroatome, insbesondere aus der Gruppe O, N und S.

5 Die Alkyl-, Alkoxy-, Aryl- und heterocyclischen Reste können gegebenenfalls weitere Reste wie Halogen, Hydroxy, Hydroxalkyl, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Nitro, Cyano, CO-NH₂, Alkoxy carbonyl, Morpholino, Piperidino, Pyrrolidono, Trialkylsilyl oder Trialkylsiloxy tragen. Die Alkyl- und Alkoxyreste können zusätzlich auch Arylreste tragen und die Arylreste können zusätzlich auch Alkyl- oder Alkoxyreste tragen. Die Alkyl- und Alkoxyreste können gesättigt, ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein können, die Alkylreste können teil- oder perhalogeniert sein, die Alkyl- und Alkoxyreste können ethoxyliert oder propoxyliert oder silyliert sein. Benachbarte Alkyl und/oder Alkoxyreste an Aryl- oder heterocyclischen Resten können gemeinsam eine drei- oder viergliedrige Brücke ausbilden können.

15 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin für die Reste R¹ bis R⁸ und R, R', R'' und R⁹ bis R¹² und R¹⁷ bis R¹⁹:

Substituenten mit der Bezeichnung „Alkyl“ vorzugsweise C₁-C₁₆-Alkyl, insbesondere C₁-C₆-Alkyl bedeuten, die gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor, Brom, Fluor, Hydroxy, Cyano und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sind;

20 Substituenten mit der Bezeichnung „Alkoxy“ vorzugsweise C₁-C₁₆-Alkoxy, insbesondere C₁-C₆-Alkoxy bedeuten, die gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor, Brom, Fluor, Hydroxy, Cyano und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiert sind;

Substituenten mit der Bezeichnung „Cycloalkyl“ vorzugsweise C₄-C₈-Cycloalkyl, insbesondere C₅ bis C₆-Cycloalkyl bedeuten, die gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor, Brom oder Fluor, Hydroxy, Cyano und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiert sind.

25 Substituenten mit der Bezeichnung „Alkenyl“ vorzugsweise C₆-C₈-Alkenyl bedeuten, die gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor, Brom oder Fluor, Hydroxy, Cyano und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiert sind, insbesondere bedeutet Alkenyl Allyl,

30 Substituenten mit der Bedeutung „Hetaryl“ vorzugsweise für heterocyclische Reste mit 5- bis 7-gliedrigen Ringen, die vorzugsweise Heteroatome aus der Gruppe N, S und/oder O enthalten und gegebenenfalls mit aromatischen Ringen anelliert sind oder gegebenenfalls weitere Substituenten tragen beispielsweise Halogen, Hydroxy, Cyano und/oder Alkyl, wobei besonders bevorzugt sind:

Pyridyl, Furyl, Thienyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Imidazolyl, Chinolyl, Benzoxazolyl, Benzthiazolyl und Benzimidazolyl,

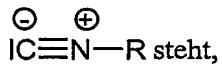
Substituenten mit der Bezeichnung „Aryl“ vorzugsweise C₆-C₁₀-Aryl, insbesondere Phenyl oder Naphthyl bedeuten, die gegebenenfalls durch Halogen, wie F, Cl, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆

5 Alkoxy, NO₂ und/oder CN substituiert sind.

Bevorzugt werden Co-Phthalocyanine der Formel (I), worin

R¹ für CN, SCN, Chlor, Fluor, Brom, Iod, Alkoxy oder Alkylthio steht

R² für keinen Liganden oder für NR¹⁷R¹⁸R¹⁹, OR¹⁰R¹¹, SR¹⁰R¹¹ oder für ein Isonitril der Formel

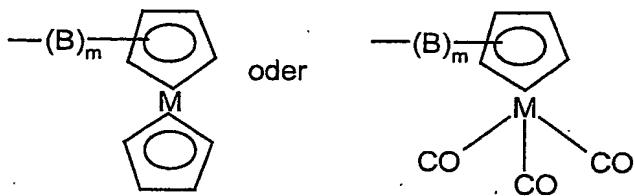


10 R für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert. Butyl, Pentyl, tert. Amyl, Hydroxyethyl, 3-Dimethylaminopropyl, 3-Diethylaminopropyl, Phenyl, p-tert.-Butylphenyl, p-Methoxyphenyl, Isopropylphenyl, Trifluormethylphenyl, Benzyl oder Naphthyl steht,

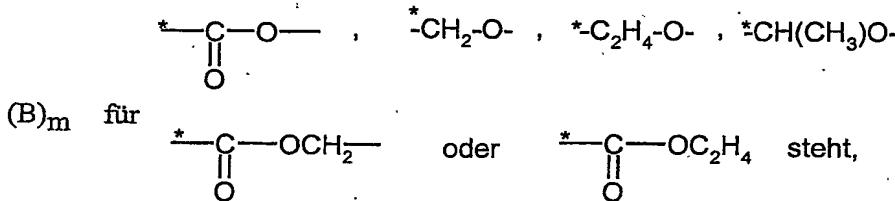
R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Chlor, Fluor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert. Butyl, Pentyl, tert. Amyl, Hydroxyethyl, 3-

15 Dimethylaminopropyl, 3-Diethylaminopropyl, Phenyl, p-tert.-Butylphenyl, p-Methoxyphenyl, Isopropylphenyl, Trifluormethylphenyl, Naphthyl, Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Isobutylamino, tert. Butylamino, Pentylamino, tert. Amylamino, Benzylamino, Methylphenylhexylamino, Hydroxyethylamino, Amino- 20 propylamino, Aminoethylamino, 3-Dimethylaminopropylamino, 3-Diethylaminopropylamino, Diethylaminoethylamino, Dibutylaminopropylamino, Morpholinopropylamino, Piperidinopropylamino, Pyrrolidinopropylamino, Pyrrolidonopropylamino, 3-(Methyl-Hydroxyethylamino)propylamino, Methoxyethylamino, Ethoxyethylamino, Methoxypropylamino, Ethoxypropylamino, Methoxyethoxypropylamino, 3-(2-Ethylhexyloxy)-propylamino, Isopropyloxypropylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Diethanolamino, 25 Dipropylamino, Diisopropylamino, Dibutylamino, Diisobutylamino, Di-tert. butylamino, Dipentylamino, Di-tert. amyramino, Bis(2-Ethylhexyl)amino, Bis(aminopropyl)amino, Bis(aminoethyl)amino, Bis(3-Dimethylaminopropyl)amino, Bis(3-Diethylaminopropyl)-amino, Bis(Diethylaminoethyl)amino, Bis(dibutylaminopropyl)amino, Di(morpholino-propyl)amino, Di(piperidinopropyl)amino, Di(pyrrolidinopropyl)amino, Di(pyrrolidon- 30 propyl)amino, Bis(3-(Methyl-hydroxyethylamino)propyl)amino, Dimethoxyethylamino, Diethoxyethylamino, Dimethoxypropylamino, Diethoxypropylamino, Di(methoxyethoxy-

ethyl)amino, Di(methoxyethoxypropyl)amino, Bis(3-(2-Ethylhexyloxy)propyl)amino, Di-isopropoxyisopropyl)amino, Methoxy, Ethoxy, Propyloxy, Isopropyloxy, Butyloxy, Isobutyloxy, tert. Butyloxy, Pentyloxy, tert. Amyloxy, 3-(2,4-Dimethyl)-pentoxy, Methoxyethoxy, Ethoxyethoxy, Methoxypropyloxy, Ethoxypropyloxy, Methoxyethoxypropyloxy, 3-(2-Ethylhexyloxy)propyloxy, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, tert.-Butylthio, Pentylthio, tert.-Amylthio, Phenyl, Methoxyphenyl, Trifluormethylphenyl, Naphthyl, CO_2R^{12} , CONR^7R^8 , NH-COR^{12} , SO_3H , $\text{SO}_2\text{NR}^7\text{R}^8$, oder für einen Rest der Formel



10 worin



wobei der Stern (*) die Anknüpfung mit dem 5-Ring angeibt,

M für ein Mn oder Fe steht,

w, x, y und z unabhängig voneinander für 0 bis 4 stehen und $w+x+y+z \leq 12$ sind,

15 NR⁷R⁸ für Amino, Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Iso-butylamino, tert. Butylamino, Petylamin, tert. Amylamin, Benzylamino, Methylphenylhexylamino, 2-Ethyl-1-hexylamino, Hydroxyethylamino, Aminopropylamino, Aminoethylamino, 3-Dimethylaminopropylamino, 3-Diethylaminopropylamino, Mor-pholinopropylamino, Piperidinopropylamino, Pyrrolidinopropylamino, Pyrrolidonopropyl-amino, 3-(Methyl-Hydroxyethylamino)propylamino, Methoxyethylamino, Ethoxyethyl-amino, Methoxypropylamino, Ethoxypropylamino, Methoxyethoxypropylamino, 3-(2-Ethylhexyloxy)propylamino, Isopropyloxyisopropylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Dibutylamino, Diisobutylamino, Di-tert. butylamino, Dipentylamino, Di-tert. Amylamin, Bis(2-Ethylhexyl)amino, Dihydroxyethylamino, Bis-

(aminopropyl)amino, Bis(aminoethyl)amino, Bis(3-Dimethylaminopropyl)amino, Bis(3-Diethylaminopropyl)amino, Di(morpholinopropyl)amino, Di(piperidinopropyl)amino, Di(pyrrolidinopropyl)amino, Di(pyrrolidonopropyl)amino, Bis(3-(Methyl-Hydroxyethylamino)propyl)amino, Dimethoxyethylamino, Diethoxyethylamino, Dimethoxypropylamino, Diethoxypropylamino, Di(methoxyethoxypropyl)amino, Bis(3-(2-Ethylhexyloxy)propyl)amino, Di(isopropyloxyisopropyl)amino, Anilino, p-Toluidino, p-tert. Butylanilino, p-Anisidino, Isopropylanilino oder Naphthylamino stehen oder NR⁷R⁸ für Pyrrolidino, Piperidino, Piperazino oder Morpholino stehen,

5 R¹² für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, tert.-Amyl, Phenyl, p-tert.-Butylphenyl, p-Methoxyphenyl, Isopropylphenyl, p-Trifluormethylphenyl, Cyanophenyl, Naphthyl, 4-Pyridinyl, 2-Pyridinyl, 2-Chinolinyl, 2-Pyrrolyl oder 2-Indolyl steht,

10 NR¹⁷R¹⁸R¹⁹ für Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, Isobutylamin, tert. Butylamin, Pentylamin, tert. Amylamin, Benzylamin, Methylphenylhexylamin, 2-Ethyl-1-hexylamin, Hydroxyethylamin, Aminopropylamin, Aminoethylamin, 3-Dimethylaminopropylamin, 3-Diethylaminopropylamin, Morphinopropylamin, Piperidinopropylamin, Pyrrolidinopropylamin, Pyrrolidonopropylamin, 3-(Methyl-Hydroxyethylamino)propylamin, Methoxyethylamin, Ethoxyethylamino, Methoxypropylamin, Ethoxypropylamin, Methoxyethoxypropylamin, 3-(2-Ethylhexyloxy)propylamin, Isopropyloxyisopropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Diisobutylamin, Di-tert. butylamin, Dipentylamin, Di-tert. Amylamin, Bis(2-Ethylhexyl)amin, Dihydroxyethylamin, Bis(aminopropyl)amin, Bis(aminoethyl)amin, Bis(3-Dimethylaminopropyl)amin, Bis(3-Diethylaminopropyl)amin, Di(morpholinopropyl)amin, Di(piperidinopropyl)amin, Di(pyrrolidinopropyl)amin, Di(pyrrolidonopropyl)amin, Bis(3-(Methyl-Hydroxyethylamino)propyl)amin, Dimethoxyethylamin, Diethoxyethylamin, Dimethoxypropylamin, Diethoxypropylamin, Di(methoxyethoxypropyl)amin, Bis(3-(2-Ethylhexyloxy)propyl)amino, Di(isopropyloxyisopropyl)amin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Triisobutylamin, Tri-tert. butylamin, Tripentylamin, Tri-tert. Amylamin, Tris(2-Ethylhexyl)amin, Trihydroxyethylamin, Tris(aminopropyl)amin, Tris(aminoethyl)amin, Tris(3-Dimethylaminopropyl)amin, Tris(3-Diethylaminopropyl)amin, Tri(morpholinopropyl)amin, Tri(piperidinopropyl)amin, Tri(pyrrolidinopropyl)amin, Tri(pyrrolidonopropyl)amin, Tris(3-(Methyl-Hydroxyethylamino)propyl)amin, Trimethoxyethylamin, Triethoxyethylamin, Trimethoxypropylamin, Triethoxypropylamin, Tri(methoxyethoxypropyl)amin, Tris(3-(2-Ethylhexyloxy)propyl)-

amin, Tri(isopropoxyisopropyl)amin, Anilin, p-Toluidin, p-tert. Butylanilin, p-Anisidin, Isopropylanilin, Naphthylamin Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Oxazin, Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, Chinolin, Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin stehen,

5 OR¹⁰R¹¹ für Wasser, Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, tert. Butanol, Pentanol, tert. Amylalkohol, 3-(2,4-Dimethyl)-pentanol, Methoxyethanol, Ethoxyethanol, Methoxypropanol, Ethoxypropanol, Methoxyethoxypropanol, 3-(2-Ethylhexyloxy)-propanol, Diacetonalkohol, Phenol, Tetrahydrofuran, Furan oder Oxazol stehen

10 SR¹⁰R¹¹ für Schwefelwasserstoff, Methylthiol, Ethylthiol, Propylthiol, Isopropylthiol, Butylthiol, Isobutylthiol, tert. Butylthiol, Petylthiol, tert. Amylthiol, 3-(2,4-Dimethyl)-pentylthiol, Methoxyethylthiol, Ethoxyethylthiol, Methoxypropylthiol, Ethoxypropylthiol, Methoxyethoxypropylthiol, 3-(2-Ethylhexyloxy)propylthiol, Diacetonathiol, Thiophenol, Tetrahydrothiofuran, Thifuran oder Oxathiazol stehen

wobei

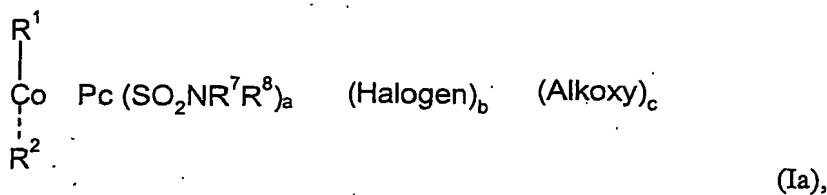
15 die Alkyl-, Alkoxy-, Aryl- und heterocyclischen Reste gegebenenfalls weitere Reste wie Alkyl, Halogen, Hydroxy, Hydroxyalkyl, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Nitro, Cyano, CO-NH₂, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Morpholino, Piperidino, Pyrrolidino, Trialkylsilyl, Trialkylsiloxy oder Phenyl tragen können, die Alkyl- und/oder Alkoxyreste gesättigt, ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein können, die Alkylreste teil- oder perhalogeniert sein können, die Alkyl- und/oder 20 Alkoxyreste ethoxyliert oder propoxyliert oder silyliert sein können, benachbarte Alkyl und/oder Alkoxyreste an Aryl- oder heterocyclischen Resten gemeinsam eine drei- oder viergliedrige Brücke ausbilden können.

Unter Redoxsystemen im Rahmen dieser Anmeldung werden insbesondere die in der Angew. Chem. 1978, S. 927 und in Topics of Current Chemistry, Vol. 92, S. 1 (1980), beschriebenen 25 Redoxsystemen verstanden.

Bevorzugt sind p-Phenyldiamine, Phenothiazine, Dihydrophenazine, Bipyridiniumsalze (Viologene), Chinodimethane.

Bevorzugt sind dies Co-Phthalocyanine der Formel (I), worin die Summe aus w, x, y und z größer Null ist, vorzugsweise eine Zahl von 1 bis 12 bedeutet.

30 Ganz besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Formel Ia



worin

Halogen für Chlor, Brom oder Fluor steht,

Alkoxy für C₁-C₈-Alkoxy steht, das gegebenenfalls substituiert ist, und a eine Zahl von 0 bis 4, b eine Zahl von 0 bis 10, c eine Zahl von 0 bis 8 bedeutet, wobei die Summe aus a, b und c ≤ 12 ist und

R¹, R², R⁷, R⁸, und CoPc die obige Bedeutung besitzen.

Die Erfindung betrifft weiterhin Verbindungen der Formel (Ia), worin die jeweiligen Substituenten die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

10 Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (Ia), das dadurch gekennzeichnet ist, dass man gegebenenfalls substituiertes Co-Phthalocyanin oxidiert, anschließend mit KatCN, KatSCN, Kathalogenid, Katalkoxy oder Katalkylthio umsetzt und gegebenenfalls weiter mit NR¹⁷R¹⁸R¹⁹, OR¹⁰R¹¹, SR¹⁰R¹¹ oder einem Isonitril der Formel
 $\text{IC}\equiv\text{N}-\text{R}$ bei einer Temperatur von 30-100°C, insbesondere bei 40-70°C, umsetzt

15 wobei

R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹, R¹⁰, R¹¹, und R die obige Bedeutung besitzen und

Kat für Lithiumkation, Natriumkation, Kaliumkation, Tetrabutylammoniumkation, Tetrapropylammoniumkation, Tetraethylammoniumkation, Tetramethylammoniumkation, Triethyloxoniumkation, Triphenylcarbonikumkation, Diphenyliodoniumkation,
20 N-Ethylpyridiniumkation oder Ferrocenkation steht.

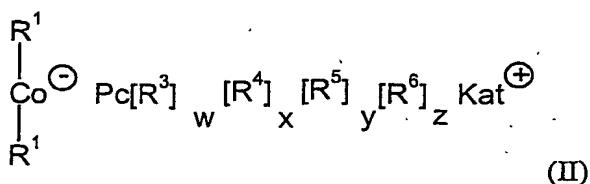
Bevorzugt erfolgt die Einführung der axialen Substituenten unter oxidativen Bedingungen, z.B. Chlor oder Luft, vorzugsweise Luft, im Falle von Luft in Gegenwart von überschüssigem KatCN, KatSCN, Katalkoxy oder Katalkylthio und die optionale Einführung der weiteren axialen

Liganden mit NR¹⁷R¹⁸R¹⁹, OR¹⁰R¹¹, SR¹⁰R¹¹ oder einem Isonitril der Formel
 $\text{IC}\equiv\text{N}-\text{R}$ bei
25 einer Temperatur von 20-80°C, insbesondere bei 40-60°C.

Die Erfindung betrifft weiterhin Mischungen, enthaltend wenigstens 1-50 Gew.%, vorzugsweise mehr als 80 Gew.%, insbesondere mehr als 90 Gew.% eines Co(III)-Phthalocyanin der Formel I mit einem axialen Substituenten R¹, und einem axialen Liganden R², wobei R¹ für CN, SCN, Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Arylthio oder Alkylthio steht, und

5 R² für keinen Liganden oder für NR¹⁷R¹⁸R¹⁹, OR¹⁰R¹¹, SR¹⁰R¹¹ oder für ein Isonitril der
Formel $\text{C} \equiv \text{N}-\text{R}$ steht.

Bevorzugt ist ein weiterer Teil der Mischung ein von der Formel I verschiedenes Phthalocyanin. Insbesondere ist dies ein Phthalocyanin der Formel II.



10 wobei R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁶ w, x, y, z und CoPc die obige Bedeutung besitzen und

Kat+ für Lithiumkation, Natriumkation, Kaliumkation, Tetrabutylammoniumkation, Tetrapropylammoniumkation, Tetraethylammoniumkation, Tetramethylammoniumkation, Triethyloxoniumkation, Triphenylcarbonikumkation, Diphenyliodoniumkation, N-Ethylpyridiniumkation oder Ferrocenkation steht.

15 Besonders bevorzugt besitzt die Mischung 0 bis 50 Gew.% des Farbstoffes der Formel (II), insbesondere 0 bis 20% vorzugsweise weniger als 10 Gew.%.

Besonders bevorzugt stellen mehr als 95 Gew.%, insbesondere mehr als 98 Gew.% der Mischung die beiden Farbstoffe I und II.

20 Besonders bevorzugt enthält die mit Licht beschreibbare Informationsschicht als lichtabsorbierende Verbindungen neben einer wie oben beschriebenen Co(III)-Phthalocyanin-Verbindung, insbesondere eine der Formel I zusätzlich noch wenigstens ein anderes gegebenenfalls substituiertes Phthalocyanin mit oder ohne Zentralatom. Als Zentralatom kommt dafür beispielsweise eines aus der Gruppe Si, Zn, Al, Cu, Pd, Pt, Au und Ag, insbesondere Cu und Pd in Frage.

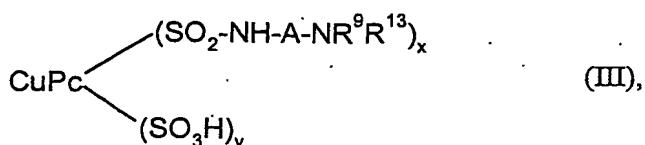
Die Erfindung betrifft auch Mischungen enthaltend:

25 a) ein Co(III)-Phthalocyanin der Formel I mit einem axialen Substituenten R¹, und einem axialen Liganden R²,

b) ein von a) verschiedenes Phthalocyanin, insbesondere ein von Co-freies Phthalocyanin

Für die Komponenten a) und b) kommen bevorzugt die jeweils oben angegebenen bevorzugten Ausführungsformen in Frage.

Besonders bevorzugt sind als Komponente b) beispielsweise die aus DE-A 19 925 712 bekannten sulfonamidsubstituierten Cu-Phthalocyanine. Besonders bevorzugt sind solche der Formel III



worin

CuPc für einen Kupferphthalocyanin-Rest steht,

A für ein gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₂-C₆-Alkylen wie z.B. Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen steht,

R⁹ und R¹³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder jeweils gegebenenfalls substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₆-Alkyl wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, insbesondere für substituiertes C₁-C₆-Hydroxyalkyl sowie für unsubstituiertes C₁-C₆-Alkyl stehen,

oder R⁹ und R¹³ zusammen mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen heterocyclischen 5- oder 6-Ring bilden, der gegebenenfalls ein weiteres Heteroatom, z.B. S, N oder O enthält,

x für 2,0 bis 4,0 steht,

y für 0 bis 1,5 steht und

die Summe von x und y 2,0 bis 4,0, bevorzugt 2,5 bis 4,0 beträgt.

Besonders bevorzugt eignen sich als Mischungskomponente c) solche Verbindungen der Formel (III), die der Formel (IIIa) entsprechen



worin

CuPc Kupfer-Phthalocyanin bedeutet.

Als weitere bevorzugte zusätzliche lichtabsorbierende Verbindungen eignen sich die Sulfonamid- bzw. Amido-substituierten Phthalocyanine wie sie beispielsweise aus EP-A-519 395 bekannt sind.

Bevorzugt beträgt im Falle von Mischungen verschiedener lichtabsorbierender Verbindungen der 5 Anteil der Verbindungen der Formel (I) davon 10 bis 90 Gew.-%.

Besonders bevorzugt ist eine Mischung der Formeln (I) und (III) in einem Gewichtsverhältnis von 10:90 bis 90:10, bevorzugt 20:80 bis 80:20, besonders bevorzugt von 40:60 bis 60:40.

Die Informationsschicht kann neben der lichtabsorbierenden Verbindung noch Binder, Netzmittel, Stabilisatoren, Verdünner und Sensibilisatoren sowie weitere Bestandteile enthalten.

10 Die Substrate können aus optisch transparenten Kunststoffen hergestellt sein, die, wenn notwendig, eine Oberflächenbehandlung erfahren haben. Bevorzugte Kunststoffe sind Polycarbonate und Polyacrylate, sowie Polycycloolefine oder Polyolefine.

Die Reflektionsschicht kann aus jedem Metall bzw. Metallegierung, die üblicherweise für beschreibbare optische Datenträger benutzt werden, hergestellt sein. Geeignete Metalle bzw. 15 Metallegierungen können aufgedampft und gesputtert werden und enthalten z.B. Gold, Silber, Kupfer, Aluminium und deren Legierungen untereinander oder mit anderen Metallen.

Die mögliche Schutzschicht über der Reflektionsschicht kann aus UV-härtenden Acrylaten bestehen.

Eine mögliche Zwischenschicht, die die Reflektionsschicht beispielsweise vor Oxidation schützt, 20 kann ebenfalls vorhanden sein.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen optischen Datenspeicher, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Co(III)-Phthalocyanin, wobei das Co-Metallzentrum einen axialen Substituenten R¹ und einen axialen koordiniert gebundenen Liganden R² trägt, wobei R¹ für CN, SCN, Halogen, insbesondere Cl, Br oder F, Alkoxy, Aryloxy, Arylthio oder Alkylthio steht, und R² für keinen Liganden oder für gegebenenfalls substituiertes Amin, Wasser, Alkohol, H₂S, Thioalkohol oder für ein Isonitril steht, als lichtabsorbierende Verbindung 25 auf das Substrat des optischen Datenträgers aufträgt.

Bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen optischen Datenträger, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man auf ein transparentes Substrat, die mit Licht beschreibbare

Informationsschicht durch Beschichten mit wenigstens einem Co-Phthalocyaninkomplex der Formel I, gegebenenfalls in Kombination mit anderen lichtabsorbierenden Verbindungen, insbesondere solche der Komponente b), geeigneten Bindern, Additiven und Lösungsmitteln aufbringt und weiter gegebenenfalls mit einer Reflexionsschicht, gegebenenfalls weiteren Zwischenschichten und gegebenenfalls einer Schutzschicht versieht.

Die Beschichtung des Substrates mit der lichtabsorbierenden Verbindung der Formel I gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Farbstoffen, Bindern und/oder Lösungsmitteln erfolgt vorzugsweise durch Spin Coating oder Sputtern.

Für das Coating wird die lichtabsorbierende Verbindung insbesondere die der Formel I vorzugsweise mit oder ohne Additive in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst, so dass die Verbindung, insbesondere die der Formel I 100 oder weniger, beispielsweise 10 bis 20 Gewichtsanteile auf 100 Gewichtsanteile Lösungsmittel ausmacht. Die beschreibbare Informationsschicht wird danach vorzugsweise bei reduziertem Druck durch Sputtern oder Aufdampfen metallisiert (Reflexionsschicht) und eventuell anschließend mit einem Schutzlack (Schutzschicht) oder einem weiteren Substrat oder einer Abdeckschicht versehen. Mehrschichtige Anordnungen mit teiltransparenter Reflektionsschicht sind auch möglich.

Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische für das Beschichten der lichtabsorbierenden Verbindungen der Formel I oder ihrer Mischungen mit Additiven und/oder Bindemitteln sowie anderen lichtabsorbierenden Verbindungen werden einerseits nach ihrem Lösungsvermögen für die lichtabsorbierende Verbindung, insbesondere die der Formel I und die anderen Zusätze und andererseits nach einem minimalen Einfluss auf das Substrat ausgewählt. Geeignete Lösungsmittel, die einen geringen Einfluss auf das Substrat haben, sind beispielsweise Alkohole, Ether, Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Alkoxyalkohole, Ketone. Beispiele solcher Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Propanol, 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol, Butanol, insbesondere 1-Butanol, Nonanol, insbesondere 1-Nonanol, Diacetonalkohol, Benzylalkohol, Tetrachloroethan, Dichlormethan, Diethylether, Dipropylether, Dibutylether, Methyl-tert.-butylether, Methoxyethanol, Ethoxyethanol, 1-Methyl-2-propanol, Methylethylketon, 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon, Hexan, Cyclohexan, Ethylcyclohexan, Octan, Benzol, Toluol, Xylool. Bevorzugte Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe und Alkohole, da sie den geringsten Einfluss auf das Substrat ausüben. Besonders bevorzugt sind Propanol, 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol, Butanol und Mischungen von diesen Alkoholen mit Diacetonalkohol oder Nonanol, insbesondere 1-Nonanol, besonders bevorzugt Propanol/Diacetonalkohol 80-100%/0-20%.

Geeignete Additive für die beschreibbare Informationsschicht sind Stabilisatoren, Netzmittel, Binder, Verdünner und Sensibilisatoren.

Die lichtabsorbierende Verbindung sollte vorzugsweise thermisch veränderbar sein. Vorzugsweise erfolgt die thermische Veränderung bei einer Temperatur <600°C. Eine solche Veränderung kann 5 beispielsweise eine Zersetzung oder chemische Veränderung des chromophoren Zentrums der lichtabsorbierenden Verbindung sein.

Der optische Datenspeicher kann neben der Informationsschicht weitere Schichten wie Metallschichten, dielektrische Schichten sowie Schutzschichten tragen. Metalle und dielektrische Schichten dienen u. a. zur Einstellung der Reflektivität und des Wärmehaushalts. Metalle können 10 je nach Laserwellenlänge Gold, Silber, Aluminium u.a. sein. Dielektrische Schichten sind beispielsweise Siliziumdioxid und Siliciumnitrid. Schutzschichten sind, beispielsweise photohärtbare Lacke, (drucksensitive) Kleberschichten und Schutzfolien.

Drucksensitive Kleberschichten bestehen hauptsächlich aus Acrylklebern. Nitto Denko DA-8320 oder DA-8310, in Patent JP-A 11-273147 offengelegt, können beispielsweise für diesen Zweck 15 verwendet werden.

Der optische Datenträger weist beispielsweise folgenden Schichtaufbau auf (vgl. Fig. 1): ein transparentes Substrat (1), gegebenenfalls eine Schutzschicht (2), eine Informationsschicht (3), gegebenenfalls eine Schutzschicht (4), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), eine Abdeckschicht (6).

Vorzugsweise kann der Aufbau des optischen Datenträgers:

- 20 - ein vorzugsweise transparentes Substrat (1) enthalten, auf dessen Oberfläche mindestens eine mit Licht beschreibbare Informationsschicht (3), die mit Licht, vorzugsweise Laserlicht beschrieben werden kann, gegebenenfalls eine Schutzschicht (4), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), und eine transparente Abdeckschicht (6) aufgebracht sind.
- ein vorzugsweise transparentes Substrat (1) enthalten, auf dessen Oberfläche eine Schutzschicht (2), mindestens eine mit Licht, vorzugsweise Laserlicht beschreibbare Informationsschicht (3), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), und eine transparente Abdeckschicht (6) aufgebracht sind.
- ein vorzugsweise transparentes Substrat (1) enthalten, auf dessen Oberfläche gegebenenfalls eine Schutzschicht (2), mindestens eine mit Licht, vorzugsweise Laserlicht beschreibbare Informationsschicht (3), gegebenenfalls eine Schutzschicht (4), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), und eine transparente Abdeckschicht (6) aufgebracht sind.

- 15 -

ein vorzugsweise transparentes Substrat (1) enthalten, auf dessen Oberfläche mindestens eine mit Licht, vorzugsweise Laserlicht beschreibbare Informationsschicht (3), gegebenenfalls eine Kleberschicht (5), und eine transparente Abdeckschicht (6) aufgebracht sind.

5 Alternativ weist der optische Datenträger beispielsweise folgenden Schichtaufbau auf (vgl. Fig. 2): ein vorzugsweise transparentes Substrat (11), eine Informationsschicht (12), gegebenenfalls eine Reflexionsschicht (13), gegebenenfalls eine Kleberschicht (14), ein weiteres vorzugsweise transparentes Substrat (15).

Alternativ weist der optische Datenträger beispielsweise folgenden Schichtaufbau auf (vgl. Fig. 3):
10 ein vorzugsweise transparentes Substrat (21), eine Informationsschicht (22), gegebenenfalls eine Reflexionsschicht (23), eine Schutzschicht (24).

Die Erfindung betrifft weiterhin mit blauem, rotem oder infrarotem Licht, insbesondere Laserlicht, insbesondere infrarotem Laserlicht beschriebene erfindungsgemäße optische Datenträger.

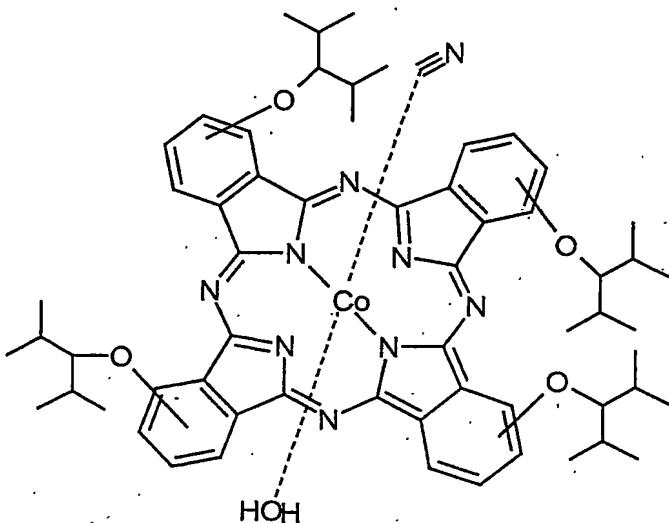
Die folgenden Beispiele verdeutlichen den Gegenstand der Erfindung.

Beispiele:

Die folgenden präparativen Beispiele zeigen die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Farbstoffe.

Beispiel 1

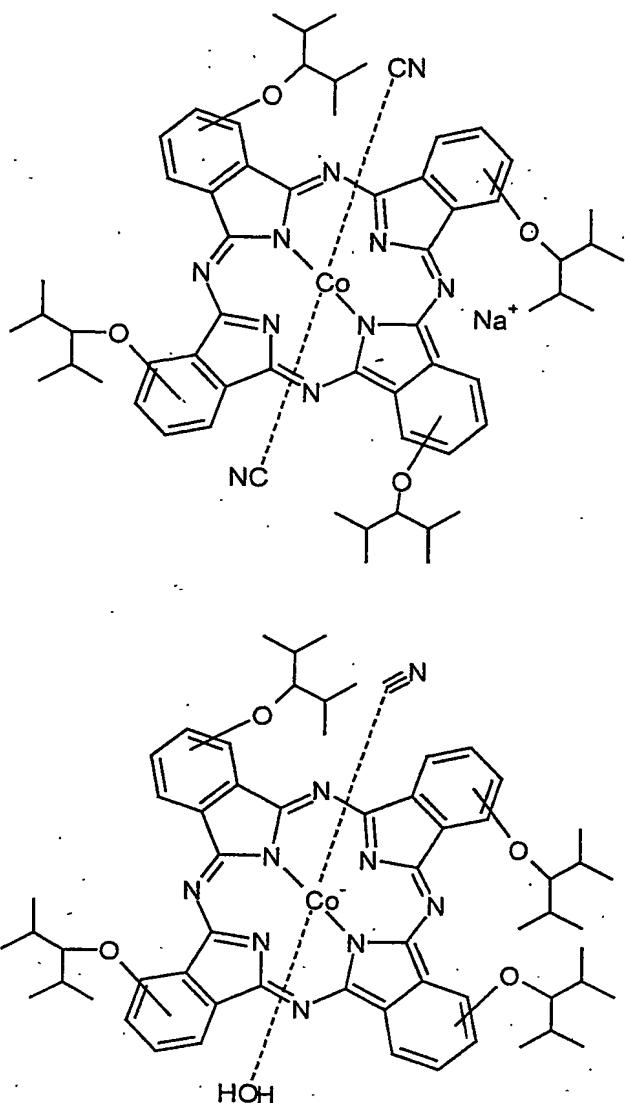
5 113 g Tetra-(2,4-dimethyl-3-pentoxy)-kobaltpthalocyanin (Isomerengemisch) werden mit 15.63 g KCN in 1 l NMP über Nacht bei Raumtemperatur (RT) verrührt. Dann werden 162 g Silica Gel zugegeben, 1h nachgerührt und abgesaugt. Die NMP-Lösung wird langsam in eine Mischung von 810 g NaCl mit 2.5 l Wasser und Eis getropft. Nach 2 h Röhren bei RT wird abgesaugt und die Paste 1 h bei 40°C in Wasser/Methanol 1:1 ausgerührt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und 10 bei 30°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 100.6 g Farbstoff der Formel:



Isomerengemisch λ_{\max} 708 nm (NMP)

Beispiel 2

80 g Tetra-(2,4-dimethyl-3-pentoxy)-kobaltpthalocyanin (Isomerengemisch) werden mit 14.6 g 15 KCN in 800 ml Propanol unter Durchleiten von Luft über Nacht bei RT verrührt. Dann werden 162 g Silica Gel zugegeben, 1h nachgerührt und abgesaugt. Die Propanol-Lösung wird mit 320 ml NMP versetzt, das Propanol wird abdestilliert und die verbleibende NMP-Lösung langsam in eine Mischung von 150 g NaCl mit 1.5 l Wasser und Eis getropft. Nach 1 h Röhren bei RT wird abgesaugt und die Paste 1 l Wasser/Methanol 1:1 gewaschen. Die Paste wird in 1 l Wasser ausgerührt, erneut abgesaugt und bei 40°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 60.6 g Farbstoff der 20 Formel:

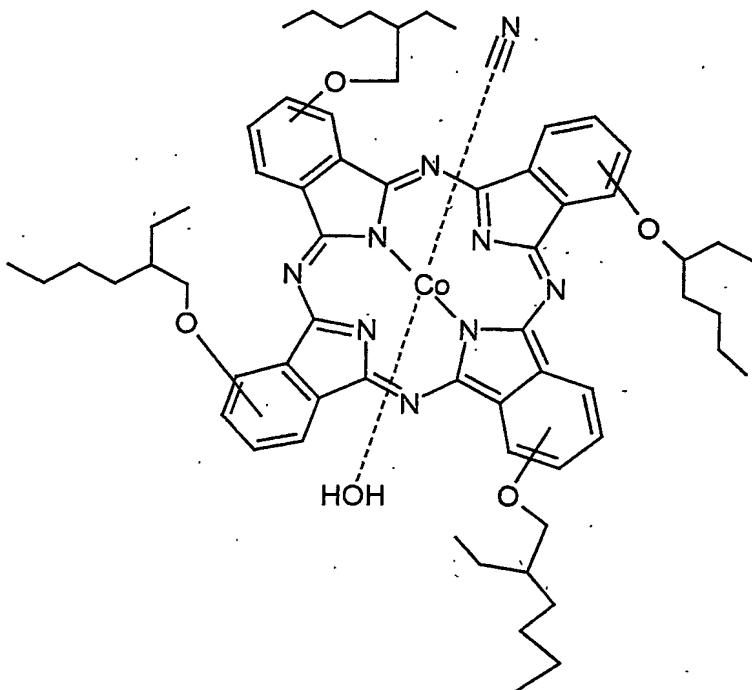


Isomerengemisch λ_{\max} 707 nm (NMP)

Beispiel 3

5 120 g Tetra-(2-ethylhexoxy)-kobaltphthalocyanin (Isomerengemisch) werden mit 15 g KCN in 1 l NMP bei RT verrührt. Dann werden 162 g Silica Gel zugegeben, 1h nachgerührt und abgesaugt. Die NMP-Lösung wird langsam in eine Mischung von 6500 g NaCl mit 2 l Wasser und Eis getropft. Nach 2 h bei RT wird abgesaugt und die Paste 1 h bei 40°C in Wasser/Methanol 1:1 ausgerührt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und bei 30°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 105 g

10 Farbstoff der Formel:



Isomerengemisch λ_{\max} 705 nm (NMP)

Beispiel 4 (Beispiel für CD-R-Dye)

Bei Raumtemperatur wurde der Farbstoff aus Beispiel 2 in Lösung gebracht. Die Lösungskonzentration betrug 20 g Farbstoff pro Liter Lösungsmittel. Das Lösungsmittel bestand dabei aus 97 Masse-% 1-Propanol und 3 Masse-% 1-Nonanol. Diese Lösung wurde mittels Spin Coating auf ein pregrooved Polycarbonat-Substrat appliziert. Das pregrooved Polycarbonat-Substrat wurde mittels Spritzguss als Disk hergestellt. Die Dimensionen der Disk entsprachen denen, die üblicherweise für CD-R verwendet werden. Die Groove-Tiefe und -Breite betrugen 200 nm bzw. 730 nm.

Die Disk mit der Farbschicht als Informationsträger wurde mit 100 nm Silber bedampft. Anschließend wurde ein UV-härtbarer Acryllack durch Spin Coating appliziert und mittels UV-Lampe ausgehärtet.

Die so fertiggestellte Disk wurde in einem CD-R Testlaufwerk (Plustec OMT 2000x4), das einen Diodenlaser der Wellenlänge $\lambda = 787$ nm besitzt, vermessen. Dabei wurde besonderes Augenmerk auf das Spurfolge-Signal PPb und die Reflektivität im Groove Rgb gelegt, da diese beiden Signale entscheidend sind, damit die Disk in einem Brenner überhaupt angenommen wird. Man erhielt dafür folgende Messwerte: PPb = 0,089; Rgb = 0,754.

Beispiel 5 -10

Analog zu Beispiel 4 wurden folgende Disks präpariert und vermessen:

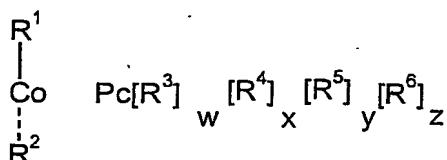
Beispiel	Lösungs-konz. (g/l)	Lösungs-Mittel	Zusammensetzung des Lösungsmittels (Masse-%)	PPb	Rgb
5	30	1-Butanol/ 1-Nonanol	97/3	0,108	0,731
6	20	1-Propanol/ Diacetonalkohol	97/3	0,122	0,651
7	30	1-Butanol/ Diacetonalkohol	97/3	0,155	0,674
8	30	1-Butanol/ Diacetonalkohol	95/5	0,141	0,706
9	20	1-Propanol/ Diacetonalkohol	95/5	0,114	0,689
10	20	1-Propanol/ Diacetonalkohol	97/3	0,118	0,706

Patentansprüche

1. Optische Datenträger, die in ihrer Informationsschicht wenigstens eine lichtabsorbierende Verbindung enthalten die ein Co(III)-Phthalocyanin ist, wobei das Co-Metallzentrum einen axialen Substituenten R¹ und einen axialen koordinativ gebundenen Liganden R² trägt, wobei R¹ für CN, SCN, Halogen, insbesondere Cl, Br oder F, Alkoxy, Aryloxy, Arylthio oder Alkylthio steht, und R² für keinen Liganden oder für gegebenenfalls substituiertes Amin, Wasser, Alkohol, H₂S, Thioalkohol oder für ein Isonitril steht.

5

2. Optischer Datenträger enthaltend als lichtabsorbierende Verbindung ein Phthalocyanin der allgemeinen Formel I



10

worin

CoPc für Kobalt-(III)-Phthalocyanin steht, wobei R¹ ein axialer Substituent und R² axialer koordinativ gebundener Ligand, und die Reste R³ bis R⁶ Substituenten des Phthalocyanins entsprechen, worin

15 R¹ für CN, SCN, Halogen, Alkoxy, Aryloxy, Arylthio oder Alkylthio steht,

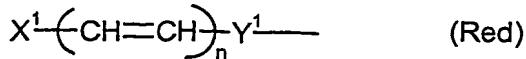
R² für keinen Liganden oder für NR¹⁷R¹⁸R¹⁹, OR¹⁰R¹¹, SR¹⁰R¹¹ oder für ein Isonitril
der Formel IC≡N—R steht,

20 R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Aryl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkoxy, Aryloxy, Arylthio, Alkylthio, SO₃H, SO₂NR⁷R⁸, CO₂R¹², CONR⁷R⁸, NH-COR¹² oder einen Rest -(B)_m-D stehen,

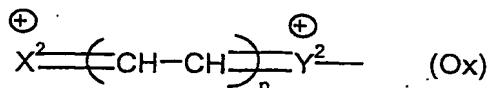
B ein Brückenglied aus der Gruppe direkte Bindung, CH₂, CO, CH(Alkyl), C(Alkyl)₂, NH, S, O oder -CH=CH- bedeutet, wobei (B)_m eine chemisch sinnvolle Kombination von Brückengliedern B bedeutet und m für 1 bis 10 steht, vorzugsweise ist m = 1,

25 D für den monovalenten Rest eines Redoxsystems der Formel

- 21 -



oder



5 oder für einen Metallocenylrest oder Metallocenylcarbonylrest steht, wobei als Metallzentrum Titan, Mangan, Eisen, Ruthenium oder Osmium in Frage kommt,

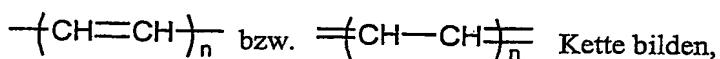
X¹ und X² unabhängig voneinander für NR'R'', OR'' oder SR'' steht,

Y¹ für NR', O oder S steht,

Y² für NR' steht,

n für 1 bis 10 steht und

10 R' und R'' unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder eine direkte Bindung oder eine Brücke zu einem der C-Atome der



w, x, y und z unabhängig voneinander für 0 bis 4 stehen und w+x+y+z ≤ 12 sind,

R für Alkyl oder Aryl steht

15 R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder R⁷ und R⁸ gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen heterocyclischen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, gegebenenfalls unter Beteiligung weiterer Heteroatome, insbesondere aus der Gruppe O, N und S, wobei NR⁷R⁸ insbesondere für Pyrrolidino, Piperidino oder Morpholino steht, und

20 R¹⁰ und R¹¹ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder R¹⁰ und R¹¹ gemeinsam mit dem O- oder S-Atom, an das sie gebunden sind, einen aromatischen, quasi-aromatischen, teil- oder perhydrierten heterocyclischen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring bilden, gegebenenfalls unter Beteiligung weiterer Heteroatome, insbesondere aus der Gruppe O, N und S, stehen

25 R¹² für Alkyl, Aryl, Hetaryl oder Wasserstoff steht

R^{17} , R^{18} und R^{19} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hetaryl oder NR¹⁷
 R^{18} R¹⁹ für einen aromatischen, quasi-aromatischen, teil- oder perhydrierten
heterocyclischen 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring stehen, gegebenenfalls unter Be-
teiligung weiterer Heteroatome, insbesondere aus der Gruppe O, N und S.

5 3. Optischer Datenträger gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der mit Licht
beschreibbaren Informationsschicht wenigstens ein Co-Phthalocyanin der Formel I ent-
halten ist, worin für die Reste R¹ bis R⁸, R, R', R'', R¹⁰ bis R¹² und R¹⁷ bis R¹⁹:

10 Substituenten mit der Bezeichnung „Alkyl“ C₁-C₁₆-Alkyl, insbesondere C₁-C₆-Alkyl
bedeuten, die gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor, Brom, Fluor, Hydroxy, Cyano
und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sind,

die Substituenten mit der Bezeichnung „Alkoxy“ C₁-C₁₆-Alkoxy, insbesondere C₁-C₆-
Alkoxy bedeuten, die gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor, Brom, Fluor, Hydroxy,
Cyano und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiert sind,

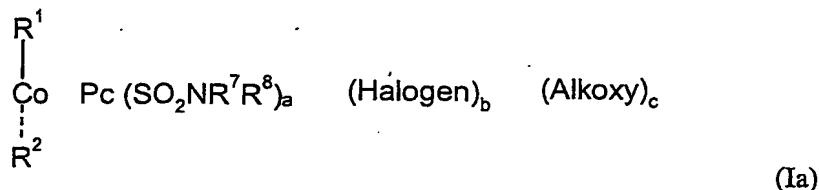
15 Substituenten mit der Bezeichnung „Cycloalkyl“ vorzugsweise C₄-C₈-Cycloalkyl,
insbesondere C₅ bis C₆-Cycloalkyl bedeuten, die gegebenenfalls durch Halogen, wie
Chlor, Brom oder Fluor, Hydroxy, Cyano und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiert sind,

Substituenten mit der Bezeichnung „Alkenyl“ vorzugsweise C₆-C₈-Alkenyl bedeuten, die
gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor, Brom oder Fluor, Hydroxy, Cyano und/oder C₁-
C₆-Alkyl substituiert sind, insbesondere bedeutet Alkenyl Allyl,

20 Substituenten mit der Bedeutung „Hetaryl“ vorzugsweise für heterocyclische Reste mit 5-
bis 7-gliedrigen Ringen, die vorzugsweise Heteroatome aus der Gruppe N, S und/oder O
enthalten und gegebenenfalls mit aromatischen Ringen anelliert sind oder gegebenenfalls
weitere Substituenten tragen beispielsweise Halogen, Hydroxy, Cyano und/oder Alkyl,
wobei besonders bevorzugt sind: Pyridyl, Furyl, Thienyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Imidazolyl,
25 Chinolyl, Benzoxazolyl, Benzthiazolyl und Benzimidazolyl,

die Substituenten mit der Bezeichnung „Aryl“ C₆-C₁₀-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder
Naphthyl bedeuten, die gegebenenfalls durch Halogen, wie F, Cl, Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl,
C₁-C₆-Alkoxy, NO₂ und/oder CN substituiert sind.

4. Optische Datenträger gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Co-Phthalo-
30 cyanin der Formel Ia entspricht



worin

Halogen für Chlor, Brom oder Fluor steht,

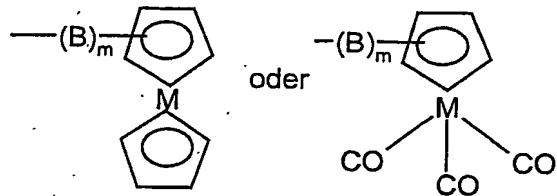
Alkoxy für C₁-C₈-Alkoxy steht, das gegebenenfalls substituiert ist, und a eine Zahl von 0 bis 4, b eine Zahl von 0 bis 10, c eine Zahl von 0 bis 8 bedeutet, wobei die Summe aus a, b und c ≤ 12 ist und

R¹, R², R⁷, R⁸, und CoPc die in Spruch 2 angegebene Bedeutung besitzen.

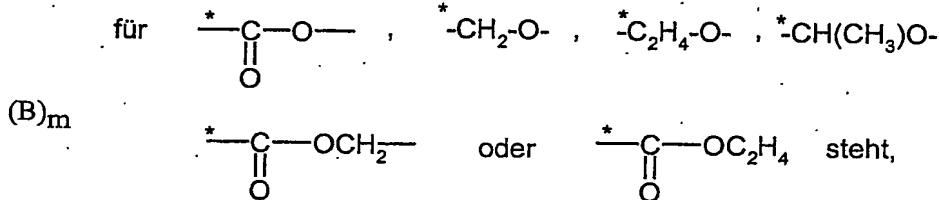
5. Optische Datenträger gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der mit Licht beschreibbaren Informationsschicht wenigstens ein Co-Phthalocyanin der Formel I enthalten ist, worin

10 R³, R⁴, R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Chlor, Fluor, Brom, Iod, Cyano, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert. Butyl, Pentyl, tert. Amyl, Hydroxyethyl, 3-Dimethylaminopropyl, 3-Diethylaminopropyl, Phenyl, p-tert.-Butylphenyl, p-Methoxyphenyl, Isopropylphenyl, Trifluormethylphenyl, Naphthyl, Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Isobutylamino, tert. Butylamino, Pentylamino, tert. Amylamino, Benzylamino, Methylphenylhexylamino, Hydroxyethylamino, Aminopropylamino, Aminoethylamino, 3-Dimethylaminopropylamino, 3-Diethylaminopropylamino, Diethylaminoethylamino, Dibutylaminopropylamino, Morpholinopropylamino, Piperidinopropylamino, Pyrrolidinopropylamino, Pyrrolidonopropylamino, 3-(Methyl-Hydroxyethylamino)propylamino, Methoxyethylamino, Ethoxyethylamino, Methoxypropylamino, Ethoxypropylamino, Methoxyethoxypropylamino, 3-(2-Ethylhexyloxy)propylamino, Isopropyloxypropylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Diethanolamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Dibutylamino, Diisobutylamino, Di-tert. butylamino, Dipentylamino, Di-tert. amyramino, Bis(2-Ethylhexyl)amino, Bis(aminopropyl)amino, Bis(aminoethyl)amino, Bis(3-Dimethylaminopropyl)amino, Bis(3-diethylaminopropyl)amino, Bis(diethylaminoethyl)amino, Bis(dibutylaminopropyl)amino, Di(morpholinopropyl)amino, Di(piperidinopropyl)amino, Di(pyrrolidinopropyl)amino, Di(pyrrolidonopropyl)amino, Bis(3-

(methyl-hydroxyethylamino)propyl)amino, Dimethoxyethylamino, Diethoxyethylamino, Dimethoxypropylamino, Diethoxypropylamino, Di(methoxyethoxyethyl)amino, Di(methoxyethoxypropyl)amino, Bis(3-(2-Ethylhexyloxy)propyl)amino, Di(isopropyloxyisopropyl)amino, Methoxy, Ethoxy, Propyloxy, Isopropyloxy, Butyloxy, Isobutyloxy, tert.-Butyloxy, Pentyloxy, tert. Amyloxy, Methoxyethoxy, Ethoxyethoxy, Methoxypropyloxy, Ethoxypropyloxy, Methoxyethoxypropyloxy, 3-(2-Ethylhexyloxy)propyloxy, Phenyl, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, tert.-Butylthio, Pentylthio, tert.-Amylthio, Methoxyphenyl, Trifluormethylphenyl, Naphthyl, CO_2R^{12} , CONR^7R^8 , NH-COR^{12} ,
10 SO_3H , $\text{SO}_2\text{NR}^7\text{R}^8$ oder für einen Rest der Formel



worin



wobei der Stern (*), die Anknüpfung mit dem 5-Ring anzeigt,

15 w, x, y und z unabhängig voneinander für 0 bis 4 stehen und $w+x+y+z \leq 12$ sind,

NR^7R^8 für Amino, Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Isobutylamino, tert. Butylamino, Pentylamino, tert. Amylamino, Benzylamino, Methylphenylhexylamino, 2-Ethyl-1-hexylamino, Hydroxyethylamino, Aminopropylamino, Aminoethylamino, 3-Dimethylaminopropylamino, 3-Diethylaminopropylamino, Morphinopropylamino, Piperidinopropylamino, Pyrrolidinopropylamino, Pyrrolidonopropylamino, 3-(Methyl-Hydroxyethylamino)propylamino, Methoxyethylamino, Ethoxyethylamino, Methoxypropylamino, Ethoxypropylamino, Methoxyethoxypropylamino, 3-(2-Ethylhexyloxy)propylamino, Isopropyloxyisopropylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Dibutylamino, Diisobutylamino, Di-tert. butylamino, Dipentyl-
20
25

amino, Di-tert. amylamino, Bis(2-Ethylhexyl)amino, Dihydroxyethylamino, Bis-(aminopropyl)amino, Bis(aminoethyl)amino, Bis(3-dimethylaminopropyl)amino, Bis(3-diethylaminopropyl)amino, Di(morpholinopropyl)amino, Di(piperidino-propyl)amino, Di(pyrrolidinopropyl)amino, Di(pyrrolidonopropyl)amino, Bis(3-(Methyl-Hydroxyethylamino)propyl)amino, Dimethoxyethylamino, Diethoxyethylamino, Dimethoxypropylamino, Diethoxypropylamino, Di(methoxyethoxy-propyl)amino, Bis(3-(2-Ethylhexyloxy)propyl)amino, Di(isopropyloxyisopropyl)-amino, Anilino, p-Toluidino, p-tert. Butylanilino, p-Anisidino, Isopropylanilino, Naphthylamino stehen oder NR⁷R⁸ stehen, insbesondere für Pyrrolidino, 5 Piperidino, Piperazino oder Morpholino stehen,

10

R¹² für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, tert.-Amyl, Phenyl, p-tert.-Butylphenyl, p-Methoxyphenyl, Isopropylphenyl, p-Trifluormethylphenyl, Cyanophenyl, Naphthyl, 4-Pyridinyl, 2-Pyridinyl, 2-Chinolinyl, 2-Pyrrolyl oder 2-Indolyl steht,

15

NR¹⁷R¹⁸R¹⁹ für Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin, Butylamin, Isobutylamin, tert. Butylamin, Pentylamin, tert. Amylamin, Benzylamin, Methylphenylhexylamin, 2-Ethyl-1-hexylamin, Hydroxyethylamin, Aminopropylamin, Aminoethylamin, 3-Dimethylaminopropylamin, 3-Diethylaminopropylamin, Morpholinopropylamin, Piperidinopropylamin, Pyrrolidinopropylamin, Pyrrolidonopropylamin, 3-(Methyl-Hydroxyethylamino)propylamin, Methoxyethylamin, Ethoxyethylamino, Methoxypropylamin, Ethoxypropylamin, Methoxyethoxy-propylamin, 3-(2-Ethylhexyloxy)propylamin, Isopropyloxyisopropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Diisobutylamin, Di-tert. butylamin, Dipentylamin, Di-tert. Amylamin, Bis(2-Ethylhexyl)amin, Dihydroxyethylamin, Bis(aminopropyl)amin, Bis(aminoethyl)amin, Bis(3-Dimethylaminopropyl)amin, Bis(3-Diethylaminopropyl)amin, Di(morpholinopropyl)amin, Di(piperidinopropyl)amin, Di(pyrrolidinopropyl)amin, Di(pyrrolidonopropyl)amin, Bis(3-(Methyl-Hydroxyethylamino)propyl)amin, Dimethoxyethylamin, Diethoxypropylamin, Diethoxypropylamin, Di(methoxyethoxypropyl)amin, Bis(3-(2-Ethylhexyloxy)propyl)amino, Di(isopropyloxyisopropyl)amin, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tri-isopropylamin, Tributylamin, Triisobutylamin, Tri-tert. butylamin, Tripentylamin, Tri-tert. Amylamin, Tris(2-Ethylhexyl)amin, Trihydroxyethylamin, Tris(amino-propyl)amin, Tris(aminoethyl)amin, Tris(3-Dimethylaminopropyl)amin, Tris(3-

20

25

30

Diethylaminopropyl)amin, Tri(morpholinopropyl)amin, Tri(piperidinopropyl)-
 amin, Tri(pyrrolidinopropyl)amin, Tri(pyrrolidonopropyl)amin, Tris(3-(Methyl-
 Hydroxyethylamino)propyl)amin, Trimethoxyethylamin, Triethoxyethylamin,
 Trimethoxypropylamin, Triethoxypropylamin, Tri(methoxyethoxypropyl)amin,
 5 Tris(3-(2-Ethylhexyloxy)propyl)amino, Tri(isopropyloxyisopropyl)amin, Anilin,
 p-Toluidin, p-tert. Butylanilin, p-Anisidin, Isopropylanilin, Naphthylamin Pyridin,
 Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Oxazin, Pyrrol, Pyrazol, Imidazol,
 Chinolin, Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin stehen,

10 OR¹⁰R¹¹ für Wasser, Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, tert.
 Butanol, Pentanol, tert. Amylalkohol, 3-(2,4-Dimethyl)-pentanol, Methoxyethanol,
 Ethoxyethanol, Methoxypropanol, Ethoxypropanol, Methoxyethoxypropanol, 3-
 (2-Ethylhexyloxy)propanol, Diacetonalkohol, Phenol, Tetrahydrofuran, Furan oder
 Oxazol stehen

15 SR¹⁰R¹¹ für Schwefelwasserstoff, Methylthiol, Ethylthiol, Propylthiol, Isopropylthiol,
 Butylthiol, Isobutylthiol, tert. Butylthiol, Pentylthiol, tert. Amylthiol, 3-(2,4-
 Dimethyl)-pentylthiol, Methoxyethylthiol, Ethoxyethylthiol, Methoxypropylthiol,
 Ethoxypropylthiol, Methoxyethoxypropylthiol, 3-(2-Ethylhexyloxy)propylthiol,
 Diacetonathiol, Thiophenol, Tetrahydrothiofuran, Thiofuran oder Oxathiazol
 20 stehen

wobei

25 die Alkyl-, Alkoxy-, Aryl- und heterocyclischen Reste gegebenenfalls weitere Reste wie
 Alkyl, Halogen, Hydroxy, Hydroxylalkyl, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Nitro,
 Cyano, CO-NH₂, Alkoxy, Alkoxy carbonyl, Morpholino, Piperidino, Pyrrolidino,
 Trialkylsilyl, Trialkylsiloxy oder Phenyl tragen können, die Alkyl- und/oder Alkoxyreste
 gesättigt, ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein können, die Alkylreste teil- oder per-
 halogeniert sein können, die Alkyl- und/oder Alkoxyreste ethoxyliert oder propoxyliert
 oder silyliert sein können, benachbarte Alkyl und/oder Alkoxyreste an Aryl- oder hetero-
 cyclischen Resten gemeinsam eine drei- oder viergliedrige Brücke ausbilden können.

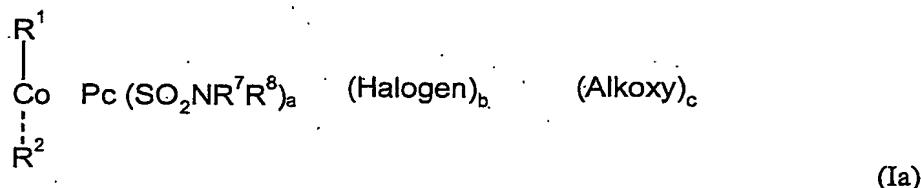
30 6. Optische Datenträger gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die mit Licht be-
 schreibbare Informationsschicht zusätzlich ein von (I) verschiedenes metallhaltiges oder
 metallfreies Phthalocyanin enthält, wobei das Zentralatom ausgewählt wird aus den
 Gruppen: Si, Zn, Al, Cu, Pd, Pt, Au und Ag, insbesondere Cu oder Pd.

7. Optische Datenträger mit einer beschriebenen Informationsschicht, erhältlich dadurch, dass der optische Datenträger gemäß Anspruch 1 mit Licht einer Wellenlänge von 700 bis 830 nm, vorzugsweise von 750 - 800 nm, beschrieben wurde.

8. Ein Verfahren zur Herstellung der optischen Datenspeicher gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Co(III)-Phthalocyanin, wobei das Co-Metallzentrum einen axialen Substituenten R¹ und einen axialen koordiniert gebundenen Liganden R² trägt, wobei R¹ für CN, SCN, Halogen, insbesondere Cl, B oder F, Alkoxy, Aryloxy, Arylthio oder Alkylthio steht, und R² für keinen Liganden oder für gegebenenfalls substituiertes Amin, Wasser, Alkohol, H₂S, Thioalkohol oder für ein Isonitril steht, als lichtabsorbierende Verbindung auf das Substrat des optischen Datenträgers aufträgt.

9. Verwendung von Co-Phthalocyaninen der Formel (I) als lichtabsorbierende Verbindungen in der mit Licht beschreibbaren Informationsschicht von optischen Datenspeichern.

10. Verbindungen der Formel Ia



worin

Halogen für Chlor, Brom oder Fluor steht,

Alkoxy für C₁-C₈-Alkoxy steht, das gegebenenfalls substituiert ist, und a eine Zahl von 0 bis 4, b eine Zahl von 0 bis 10, c eine Zahl von 0 bis 8 bedeutet, wobei die Summe aus a, b und c ≤ 12 ist und

R¹, R², R⁷, R⁸ und CoPc die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung besitzen.

11. Verfahren zur Herstellung der Verbindung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man gegebenenfalls substituiertes Co-Phthalocyanin der Formel (IIa)

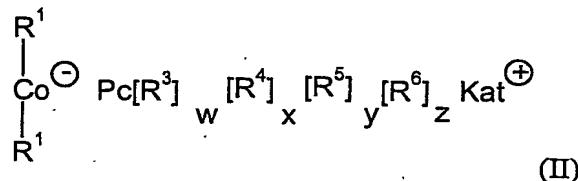


oxidiert, anschließend mit KatCN, KatSCN, Kathalogenid, Katalkoxy oder Katalkylthio umsetzt und gegebenenfalls weiter mit NR¹⁷R¹⁸R¹⁹, OR¹⁰R¹¹, SR¹⁰R¹¹ oder einem Isonitril

der Formel $\text{IC}\equiv\text{N}-\text{R}$ bei 30-100°C umsetzt R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{10} , R^{11} , und R die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung besitzen und Kat für Lithiumkation, Natriumkation, Kaliumkation, Tetrabutylammoniumkation, Tetrapropylammoniumkation, Tetraethylammoniumkation, Tetramethylammoniumkation, Triethyloxoniumkation, Triphenylcarbonikumkation, Diphenyliodoniumkation, N-Ethylpyridiniumkation oder Ferrocenkation steht.

12. Mischungen enthaltend

- a) ein Co(III)-Phthalocyanin der Formel I mit einem axialen Substituenten R^1 , und einem axialen Liganden R^2 ,
- 10 c) ein von a) verschiedenes Phthalocyanin, der Formel II



wobei R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 w, x, y, z und CoPc die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung besitzen und

Kat+ für Lithiumkation, Natriumkation, Kaliumkation, Tetrabutylammoniumkation, Tetrapropylammoniumkation, Tetraethylammoniumkation, Tetramethylammoniumkation, Triethyloxoniumkation, Triphenylcarbonikumkation, Diphenyliodoniumkation, N-Ethylpyridiniumkation oder Ferrocenkation steht,

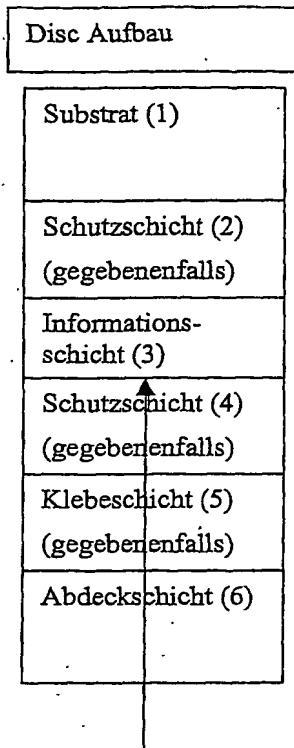
13. Mischung enthaltend wenigstens 50 Gew.% eines Co(III)-Phthalocyanins der Formel I mit einem axialen Substituenten R^1 und einem koordinativ gebundenen Liganden R^2 , wobei 20 R^1 und R^2 die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung besitzen.

14. Lösungen enthaltend Farbstoffe der Formel (I) mit einem axialen Substituenten R^1 und einem koordinativ gebundenem Liganden R^2 , wobei R^1 und R^2 die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung besitzen oder enthaltend Mischungen nach Anspruch 12, die als Lösungsmittel Propanol, 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol, Butanol insbesondere 1-Butanol oder Mischungen dieser mit Diacetonalkohol oder Nonanol, insbesondere 1-Nonanol enthalten, vorzugsweise 80 - 100 Gew.-% Propanol, 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol und/ oder Butanol

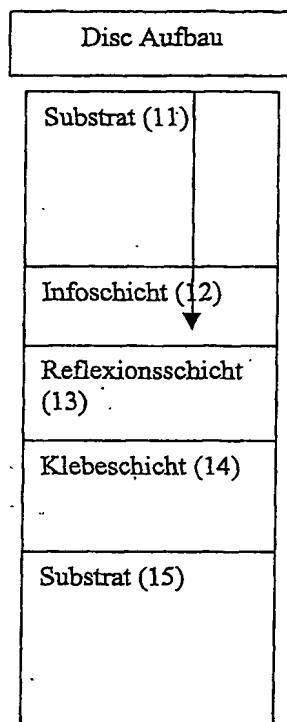
und 0 - 20 Gew.-% Diacetonalkohol oder Nonanol, jeweils bezogen auf den Gesamtlösungsmittelgehalt.

15. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtabsorbierende Verbindung in Form einer Lösung mittels Spincoating auf das Substrat aufgetragen wird, wobei als Lösungsmittel Propanol, 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol, Butanol, insbesondere 1-Butanol oder Mischungen dieser mit Diacetonalkohol oder Nonanol, insbesondere 1-Nonanol enthalten, vorzugsweise 80-100 Gew.-% Propanol, 2,2,3,3-Tetrafluorpropanol und/oder Butanol und 0-20 Gew.-% Diacetonalkohol oder Nonanol, jeweils bezogen auf den Gesamtlösungsmittelgehalt verwendet wird.

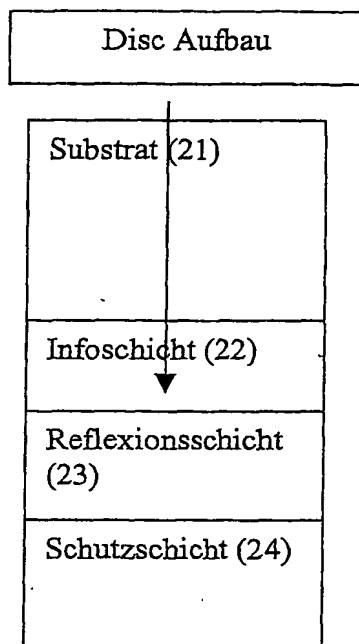
- 1/3 -

Fig. 1

- 2/3 -

Fig. 2

- 3/3 -

Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/12280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C09B67/22 C09B47/04 G11B7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C09B G11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02 080162 A (BRUDER FRIEDRICH-KARL ; HASSENRUECK KARIN (DE); SOMMERMANN THOMAS () 10 October 2002 (2002-10-10) cited in the application claims	1-15
A	WO 02 25205 A (BRUDER FRIEDRICH KARL ; HASSENRUECK KARIN (DE); BERNETH HORST (DE);) 28 March 2002 (2002-03-28) claims	1-15
X	WO 93 24562 A (SHELL INT RESEARCH) 9 December 1993 (1993-12-09) page 8, line 27 - line 31 page 9, line 8 page 13 -page 15 examples	10,11
	—/—	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

15 March 2004

Date of mailing of the International search report

29/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/12280

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 15 69 753 A (BAYER AG) 3 December 1970 (1970-12-03) the whole document ----	10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200321 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E23, AN 2003-214164 XP002273387 & JP 2002 316989 A (RICOH KK), 31 October 2002 (2002-10-31) abstract ----	1-9
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200346 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E23, AN 2003-485787 XP002273388 & JP 2002 309119 A (RICOH KK), 23 October 2002 (2002-10-23) abstract ----	1-9
A	WO 02 083796 A (MURPHY GERALD ANTHONY ; SCHMIDHALTER BEAT (CH); BUDRY JEAN-LUC (CH)) 24 October 2002 (2002-10-24) claims ----	1-9, 14, 15
A	EP 0 492 508 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS ; YAMAMOTO CHEMICALS INC (JP)) 1 July 1992 (1992-07-01) example 16 ----	1, 10
A	EP 0 811 506 A (TOYO INK MFG CO) 10 December 1997 (1997-12-10) claims ----	1-9, 14, 15
A	GB 1 266 473 A (FARBENFABRTKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 8 March 1972 (1972-03-08) the whole document ----	10
A	EP 0 519 419 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS ; YAMAMOTO CHEMICALS INC (JP)) 23 December 1992 (1992-12-23) the whole document ----	1, 12, 13
A	US 5 792 860 A (TREACHER KEVIN EDWARD ET AL) 11 August 1998 (1998-08-11) claims; examples ----	1, 12, 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP 03/12280

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02080162	A	10-10-2002	DE 10115227 A1 DE 10148106 A1 AU 8594301 A AU 9555901 A CN 1462358 T CN 1462435 T CZ 20030831 A3 CZ 20030832 A3 WO 0225205 A1 WO 0225648 A1 WO 02080159 A1 WO 02080152 A2 WO 02080160 A1 WO 02080161 A2 WO 02080162 A1 WO 02080163 A1 WO 02086878 A2 WO 02084656 A1 WO 02080164 A1 WO 02089128 A1 WO 02086879 A1 WO 02080150 A2 WO 02077984 A1 EP 1322906 A1 EP 1323160 A1 EP 1377970 A1 EP 1377971 A1 EP 1377973 A1 EP 1386317 A1 EP 1377968 A2 EP 1377974 A1 EP 1386318 A1 EP 1377975 A2 EP 1377976 A2 EP 1377977 A1 EP 1374233 A1 EP 1374234 A1 EP 1377978 A2 US 2002197439 A1 US 2003113665 A1 US 2003008234 A1 US 2003013041 A1 US 2002172793 A1 US 2003099807 A1 US 2003054291 A1 US 2003003396 A1 US 2003006516 A1 US 2003071268 A1 US 2002197561 A1 US 2002155381 A1	19-12-2002 17-04-2003 02-04-2002 02-04-2002 17-12-2003 17-12-2003 18-06-2003 18-06-2003 28-03-2002 28-03-2002 10-10-2002 10-10-2002 10-10-2002 10-10-2002 31-10-2002 24-10-2002 10-10-2002 07-11-2002 31-10-2002 10-10-2002 03-10-2002 02-07-2003 02-07-2003 07-01-2004 07-01-2004 07-01-2004 04-02-2004 07-01-2004 07-01-2004 04-02-2004 07-01-2004 07-01-2004 02-01-2004 02-01-2004 07-01-2004 26-12-2002 19-06-2003 09-01-2003 16-01-2003 21-11-2002 29-05-2003 20-03-2003 02-01-2003 09-01-2003 17-04-2003 26-12-2002 24-10-2002
WO 0225205	A	28-03-2002	DE 10115227 A1 DE 10124585 A1 AU 8594301 A AU 9555901 A CN 1462358 T CN 1462435 T CZ 20030831 A3	19-12-2002 02-05-2002 02-04-2002 02-04-2002 17-12-2003 17-12-2003 18-06-2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP 03/12280

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0225205	A		CZ 20030832 A3 WO 0225205 A1 WO 0225648 A1 EP 1322906 A1 EP 1323160 A1 US 2002076648 A1 US 2002127366 A1 WO 02080159 A1 WO 02080152 A2 WO 02080160 A1 WO 02080161 A2 WO 02080162 A1 WO 02080163 A1 WO 02086878 A2 WO 02084656 A1 WO 02080164 A1 WO 02089128 A1 WO 02086879 A1 WO 02080150 A2 WO 02077984 A1 EP 1377970 A1 EP 1377971 A1 EP 1377973 A1 EP 1386317 A1 EP 1377968 A2 EP 1377974 A1 EP 1386318 A1 EP 1377975 A2 EP 1377976 A2 EP 1377977 A1 EP 1374233 A1 EP 1374234 A1 EP 1377978 A2 US 2002197439 A1 US 2003113665 A1 US 2003008234 A1 US 2003013041 A1 US 2002172793 A1 US 2003099807 A1 US 2003054291 A1 US 2003003396 A1 US 2003006516 A1 US 2003071268 A1	18-06-2003 28-03-2002 28-03-2002 02-07-2003 02-07-2003 20-06-2002 12-09-2002 10-10-2002 10-10-2002 10-10-2002 10-10-2002 10-10-2002 10-10-2002 31-10-2002 24-10-2002 10-10-2002 07-11-2002 31-10-2002 10-10-2002 03-10-2002 07-01-2004 07-01-2004 07-01-2004 04-02-2004 07-01-2004 07-01-2004 04-02-2004 07-01-2004 07-01-2004 07-01-2004 26-12-2002 19-06-2003 09-01-2003 16-01-2003 21-11-2002 29-05-2003 20-03-2003 02-01-2003 09-01-2003 17-04-2003
WO 9324562	A	09-12-1993	AU 672007 B2 AU 4318993 A WO 9324562 A1 EP 0642547 A1 JP 7507088 T NO 944536 A US 5319009 A	19-09-1996 30-12-1993 09-12-1993 15-03-1995 03-08-1995 11-01-1995 07-06-1994
DE 1569753	A	03-12-1970	BE 720210 A CH 580675 A5 CH 514656 A DE 1569753 A1 ES 357755 A1 FR 1580612 A	03-02-1969 15-10-1976 31-10-1971 03-12-1970 16-03-1970 05-09-1969

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP 03/12280

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 1569753	A	GB NL US	1198954 A 6812407 A 3636040 A	15-07-1970 04-03-1969 18-01-1972
JP 2002316989	A	31-10-2002	NONE	
JP 2002309119	A	23-10-2002	NONE	
WO 02083796	A	24-10-2002	CA WO EP	2444105 A1 02083796 A1 1385913 A1
EP 0492508	A	01-07-1992	JP JP CA DE DE EP US US JP JP JP	2527281 B2 5025177 A 2058227 A1 69117905 D1 69117905 T2 0492508 A1 5334714 A 5220010 A 1999252 C 5017700 A 7030257 B
EP 0811506	A	10-12-1997	AU DE DE EP JP US CN WO	1172797 A 69612189 D1 69612189 T2 0811506 A1 3377531 B2 5820962 A 1169128 A ,B 9723354 A1
GB 1266473	A	08-03-1972	DE AT AT BE CA ES FR JP NL	1940180 A1 321861 B 294271 B 754503 A1 978520 A1 382506 A1 2056744 A5 48017621 B 7011731 A
EP 0519419	A	23-12-1992	CA DE DE EP JP JP JP US	2071469 A1 69227729 D1 69227729 T2 0519419 A2 3270114 B2 5247363 A 2002201194 A 5358833 A
US 5792860	A	11-08-1998	DE DE EP WO GB JP	69509379 D1 69509379 T2 0751977 A1 9526381 A1 2302095 A ,B 9511001 T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/12280

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
 IPK 7 C09B67/22 C09B47/04 G11B7/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C09B G11B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02 080162 A (BRUDER FRIEDRICH-KARL ;HASSENRUECK KARIN (DE); SOMMERMANN THOMAS () 10. Oktober 2002 (2002-10-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-15
A	WO 02 25205 A (BRUDER FRIEDRICH KARL ;HASSENRUECK KARIN (DE); BERNETH HORST (DE);) 28. März 2002 (2002-03-28) Ansprüche	1-15
X	WO 93 24562 A (SHELL INT RESEARCH) 9. Dezember 1993 (1993-12-09) Seite 8, Zeile 27 – Zeile 31 Seite 9, Zeile 8 Seite 13 –Seite 15 Beispiele	10,11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15. März 2004

29/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ketterer, M

INTERNATIONALER RECHERCHEBERICHT

PCT/EP 03/12280

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 15 69 753 A (BAYER AG) 3. Dezember 1970 (1970-12-03) das ganze Dokument ---	10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200321 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E23, AN 2003-214164 XP002273387 & JP 2002 316989 A (RICOH KK), 31. Oktober 2002 (2002-10-31) Zusammenfassung	1-9
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200346 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E23, AN 2003-485787 XP002273388 & JP 2002 309119 A (RICOH KK), 23. Oktober 2002 (2002-10-23) Zusammenfassung ---	1-9
A	WO 02 083796 A (MURPHY GERALD ANTHONY ;SCHMIDHALTER BEAT (CH); BUDRY JEAN-LUC (CH)) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) Ansprüche ---	1-9, 14, 15
A	EP 0 492 508 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS ;YAMAMOTO CHEMICALS INC (JP)) 1. Juli 1992 (1992-07-01) Beispiel 16 ---	1, 10
A	EP 0 811 506 A (TOYO INK MFG CO) 10. Dezember 1997 (1997-12-10) Ansprüche ---	1-9, 14, 15
A	GB 1 266 473 A (FARBENFABRTKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 8. März 1972 (1972-03-08) das ganze Dokument ---	10
A	EP 0 519 419 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS ;YAMAMOTO CHEMICALS INC (JP)) 23. Dezember 1992 (1992-12-23) das ganze Dokument ---	1, 12, 13
A	US 5 792 860 A (TREACHER KEVIN EDWARD ET AL) 11. August 1998 (1998-08-11) Ansprüche; Beispiele ---	1, 12, 13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 03/12280

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02080162	A 10-10-2002	DE	10115227 A1	19-12-2002
		DE	10148106 A1	17-04-2003
		AU	8594301 A	02-04-2002
		AU	9555901 A	02-04-2002
		CN	1462358 T	17-12-2003
		CN	1462435 T	17-12-2003
		CZ	20030831 A3	18-06-2003
		CZ	20030832 A3	18-06-2003
		WO	0225205 A1	28-03-2002
		WO	0225648 A1	28-03-2002
		WO	02080159 A1	10-10-2002
		WO	02080152 A2	10-10-2002
		WO	02080160 A1	10-10-2002
		WO	02080161 A2	10-10-2002
		WO	02080162 A1	10-10-2002
		WO	02080163 A1	10-10-2002
		WO	02086878 A2	31-10-2002
		WO	02084656 A1	24-10-2002
		WO	02080164 A1	10-10-2002
		WO	02089128 A1	07-11-2002
		WO	02086879 A1	31-10-2002
		WO	02080150 A2	10-10-2002
		WO	02077984 A1	03-10-2002
		EP	1322906 A1	02-07-2003
		EP	1323160 A1	02-07-2003
		EP	1377970 A1	07-01-2004
		EP	1377971 A1	07-01-2004
		EP	1377973 A1	07-01-2004
		EP	1386317 A1	04-02-2004
		EP	1377968 A2	07-01-2004
		EP	1377974 A1	07-01-2004
		EP	1386318 A1	04-02-2004
		EP	1377975 A2	07-01-2004
		EP	1377976 A2	07-01-2004
		EP	1377977 A1	07-01-2004
		EP	1374233 A1	02-01-2004
		EP	1374234 A1	02-01-2004
		EP	1377978 A2	07-01-2004
		US	2002197439 A1	26-12-2002
		US	2003113665 A1	19-06-2003
		US	2003008234 A1	09-01-2003
		US	2003013041 A1	16-01-2003
		US	2002172793 A1	21-11-2002
		US	2003099807 A1	29-05-2003
		US	2003054291 A1	20-03-2003
		US	2003003396 A1	02-01-2003
		US	2003006516 A1	09-01-2003
		US	2003071268 A1	17-04-2003
		US	2002197561 A1	26-12-2002
		US	2002155381 A1	24-10-2002
WO 0225205	A 28-03-2002	DE	10115227 A1	19-12-2002
		DE	10124585 A1	02-05-2002
		AU	8594301 A	02-04-2002
		AU	9555901 A	02-04-2002
		CN	1462358 T	17-12-2003
		CN	1462435 T	17-12-2003
		CZ	20030831 A3	18-06-2003

INTERNATIONALER RECHERCHEBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 03/12280

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO 0225205	A	CZ 20030832 A3 WO 0225205 A1 WO 0225648 A1 EP 1322906 A1 EP 1323160 A1 US 2002076648 A1 US 2002127366 A1 WO 02080159 A1 WO 02080152 A2 WO 02080160 A1 WO 02080161 A2 WO 02080162 A1 WO 02080163 A1 WO 02086878 A2 WO 02084656 A1 WO 02080164 A1 WO 02089128 A1 WO 02086879 A1 WO 02080150 A2 WO 02077984 A1 EP 1377970 A1 EP 1377971 A1 EP 1377973 A1 EP 1386317 A1 EP 1377968 A2 EP 1377974 A1 EP 1386318 A1 EP 1377975 A2 EP 1377976 A2 EP 1377977 A1 EP 1374233 A1 EP 1374234 A1 EP 1377978 A2 US 2002197439 A1 US 2003113665 A1 US 2003008234 A1 US 2003013041 A1 US 2002172793 A1 US 2003099807 A1 US 2003054291 A1 US 2003003396 A1 US 2003006516 A1 US 2003071268 A1	18-06-2003 28-03-2002 28-03-2002 02-07-2003 02-07-2003 20-06-2002 12-09-2002 10-10-2002 10-10-2002 10-10-2002 10-10-2002 10-10-2002 31-10-2002 24-10-2002 10-10-2002 07-11-2002 31-10-2002 10-10-2002 03-10-2002 07-01-2004 07-01-2004 07-01-2004 04-02-2004 07-01-2004 07-01-2004 04-02-2004 07-01-2004 07-01-2004 02-01-2004 02-01-2004 07-01-2004 26-12-2002 19-06-2003 09-01-2003 16-01-2003 21-11-2002 29-05-2003 20-03-2003 02-01-2003 09-01-2003 17-04-2003	
WO 9324562	A 09-12-1993	AU 672007 B2 AU 4318993 A WO 9324562 A1 EP 0642547 A1 JP 7507088 T NO 944536 A US 5319009 A	19-09-1996 30-12-1993 09-12-1993 15-03-1995 03-08-1995 11-01-1995 07-06-1994	
DE 1569753	A 03-12-1970	BE 720210 A CH 580675 A5 CH 514656 A DE 1569753 A1 ES 357755 A1 FR 1580612 A	03-02-1969 15-10-1976 31-10-1971 03-12-1970 16-03-1970 05-09-1969	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 03/12280

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1569753	A		GB 1198954 A NL 6812407 A US 3636040 A	15-07-1970 04-03-1969 18-01-1972
JP 2002316989	A	31-10-2002	KEINE	
JP 2002309119	A	23-10-2002	KEINE	
WO 02083796	A	24-10-2002	CA 2444105 A1 WO 02083796 A1 EP 1385913 A1	24-10-2002 24-10-2002 04-02-2004
EP 0492508	A	01-07-1992	JP 2527281 B2 JP 5025177 A CA 2058227 A1 DE 69117905 D1 DE 69117905 T2 EP 0492508 A1 US 5334714 A US 5220010 A JP 1999252 C JP 5017700 A JP 7030257 B	21-08-1996 02-02-1993 27-06-1992 18-04-1996 14-11-1996 01-07-1992 02-08-1994 15-06-1993 08-12-1995 26-01-1993 05-04-1995
EP 0811506	A	10-12-1997	AU 1172797 A DE 69612189 D1 DE 69612189 T2 EP 0811506 A1 JP 3377531 B2 US 5820962 A CN 1169128 A ,B WO 9723354 A1	17-07-1997 26-04-2001 19-07-2001 10-12-1997 17-02-2003 13-10-1998 31-12-1997 03-07-1997
GB 1266473	A	08-03-1972	DE 1940180 A1 AT 321861 B AT 294271 B BE 754503 A1 CA 978520 A1 ES 382506 A1 FR 2056744 A5 JP 48017621 B NL 7011731 A	04-03-1971 25-04-1975 10-11-1971 18-01-1971 25-11-1975 01-12-1972 14-05-1971 30-05-1973 09-02-1971
EP 0519419	A	23-12-1992	CA 2071469 A1 DE 69227729 D1 DE 69227729 T2 EP 0519419 A2 JP 3270114 B2 JP 5247363 A JP 2002201194 A US 5358833 A	22-12-1992 14-01-1999 02-06-1999 23-12-1992 02-04-2002 24-09-1993 16-07-2002 25-10-1994
US 5792860	A	11-08-1998	DE 69509379 D1 DE 69509379 T2 EP 0751977 A1 WO 9526381 A1 GB 2302095 A ,B JP 9511001 T	02-06-1999 26-08-1999 08-01-1997 05-10-1995 08-01-1997 04-11-1997